

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-151824
 (43)Date of publication of application : 05.06.2001

(51)Int.Cl.

C08F212/14
 C08F220/10
 C08F220/30
 C08K 5/36
 C08L 25/18
 G03F 7/039
 G03F 7/38

(21)Application number : 2000-161500

(71)Applicant : WAKO PURE CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 31.05.2000

(72)Inventor : FUJIE HIROTOSHI
 MAEZAWA NORIAKI
 MORI YASUYOSHI

(30)Priority

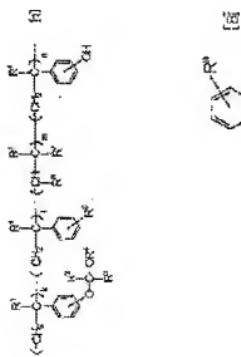
Priority number : 11162540 Priority date : 09.06.1999 Priority country : JP
 11259338 13.09.1999 JP

(54) RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resist composition containing a chemically amplified resist composition and giving a rectangular ultrafine pattern.

SOLUTION: The invention discloses a polymer expressed by general formula [1] and a resist composition containing the polymer [R1 is H or methyl; R2 and R3 are each H or a 1-6C alkyl; R4 is a 1-6C alkyl, an aralkyl or phenyl; R5 is H, a 1-6C alkyl, a 1-6C alkoxy, t-butoxycarbonyloxy, tetrahydropyranloxy, acetoxy or $OCH_2COOC(CH_3)_3$; R6 is H or cyano; R7 is $COOR_8$ (R_8 is a 1-6C alkyl or a 7-12C bridged alicyclic hydrocarbon group), cyano or a group of general formula [8] (R_9 is H, a 1-6C alkyl or a 1-6C alkoxy]).



書誌

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】公開特許公報(A)
(11)【公開番号】特開2001-151824(P2001-151824A)
(43)【公開日】平成13年6月5日(2001. 6. 5)
(54)【発明の名称】レジスト組成物
(51)【国際特許分類第7版】

C08F212/14
220/10
220/30
C08K 5/36
C08L 25/18
G03F 7/039 601
7/38 512

【FI】

C08F212/14
220/10
220/30
C08K 5/36
C08L 25/18
G03F 7/039 601
7/38 512

【審査請求】未請求

【請求項の数】20

【出願形態】OL

【全頁数】26

(21)【出願番号】特願2000-161500(P2000-161500)
(22)【出願日】平成12年5月31日(2000. 5. 31)
(31)【優先権主張番号】特願平11-162540
(32)【優先日】平成11年6月9日(1999. 6. 9)
(33)【優先権主張国】日本(JP)
(31)【優先権主張番号】特願平11-259338
(32)【優先日】平成11年9月13日(1999. 9. 13)
(33)【優先権主張国】日本(JP)

(71)【出願人】

【識別番号】000252300

【氏名又は名称】和光純薬工業株式会社

【住所又は居所】大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番2号

(72)【発明者】

【氏名】藤江 啓利

【住所又は居所】埼玉県川越市大字の場1633 和光純薬工業株式会社東京研究所内

(72)【發明者】

【氏名】前沢 典明

【住所又は居所】埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業株式会社東京研究所内

(72)【聰明者】

[氏名]森 康喜

【住所又は居所】埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業株式会社東京研究所内

【テーマコード(参考)】

2H025

ENCL B

4-1002

10002

【Eターミナル(参考)】

2H025 AA03 AB16 AC08 AD03 BE00 BG00 CC03 CC20 DA11 EA03 EA12 EA11

2H096 AA25 BA11 BA20 EA05 EA01 EA04 GA37 JA03 KA06

4J002 BC121 BG021 BG071 BG091 BH021 BQ001 EQ016 EV216 EV236 EV296 FD206 GP03

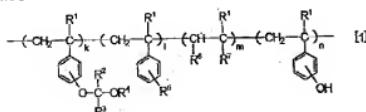
4J100 AB02Q AB02R AB04Q AB04R AB07P AB07Q AB07R AB07S AK32R AL03R AL04R AL08R AM01R AM07R AM42R BA02P BA02Q BA02R BA03S BA04P BA04Q BA15Q BA22Q BC01P BC01R BC04R BC07R BC09R BC14P BC53P BC530 CA04 CA05 CA06 JA38

要約

(57)【要約】(修正有)

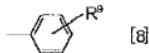
【課題】化学増幅型レジスト組成物を用いた矩形性の有る超微細パターンが得られるレジスト組成物の提供

【解決手段】下記一般式[1]で示されるポリマー。及び該ポリマーを含むレジスト組成物。



[式中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R²及びR³は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、R⁴は、炭素数1～6のアルキル基、アラルキル基、又はフェニル基を表す。R⁵は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、tert-ブロキシカルボニルオキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、アセチルオキシ基又は-OCH₂COOC(CH₃)₂を表す。R⁶は水素原子またはシアノ基を表し、R⁷は-C

OOR⁸(但し、R⁸は炭素数1～6のアルキル基又は炭素数7～12の有橋脂環式炭化水素基を表す)、シアノ基又は下記一般式[8]



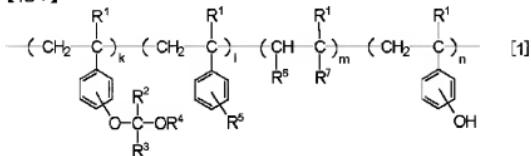
(但し、R⁹は水素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表す。)を表す。

請求の範囲

【特許請求の範囲】

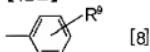
【請求項1】下記一般式[1]で示されるポリマー。

【化1】



[式中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R²及びR³は、夫々独立して水素原子又は炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表し(但し、R²及びR³が共に水素原子である場合を除く。)、R⁴は、炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アラルキル基、又はフェニル基を表す。尚、R²とR³、R²とR⁴、又はR³とR⁴とで環を形成しても良い。R⁵は、水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基、tert-ブロキシカルボニルオキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、アセチルオキシ基又は-OC H₂COOC(CH₃)₃を表す。R⁶は水素原子またはシアノ基を表し、R⁷は-COOOR⁸(但し、R⁸は炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又は炭素数7～12の有橋脂環式炭化水素基を表す)、シアノ基又は一般式[8]

【化2】

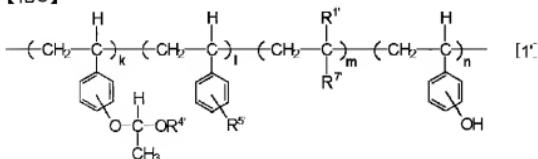


(但し、R⁹は水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基を表す。)を表す。尚、R⁸とR⁷とで-CO-O-CO-、-CO-NR¹⁰-CO-(但し、R¹⁰は水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基を表す)を形成していてもよい。また、kは正の整数を表し、l、m及びnは夫々独立して0または正の整数を表す(但し、0. 1≤k/(k+l+m+n)≤0. 9, 0≤l/(k+l+m+n)≤0. 9, 0≤m/(k+l+m+n)≤0. 8, 及び0≤n/(k+l+m+n)≤0. 8)。

$+l+m+n) < 0$ 、1であって、 l と m とが共に0である場合を除く。】

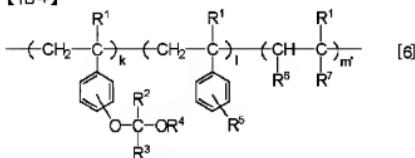
【請求項2】ポリマーが、下記一般式[1']で示されるポリマーである、請求項1記載のポリマー。

【化3】



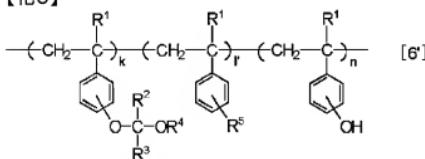
【請求項3】ポリマーが、下記一般式[6]で示されるポリマーである、請求項1記載のポリマー。

【化4】



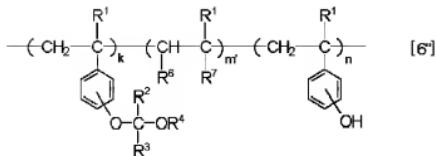
【請求項4】ポリマーが下記一般式[6']で示されるポリマーである請求項1記載のポリマー。

【化5】



【請求項5】ポリマーが下記一般式[6"]で示されるポリマーである請求項1記載のポリマー。

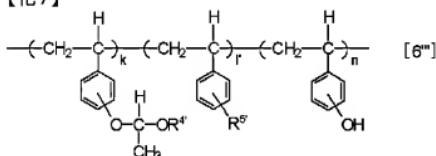
【化6】



(式中、 m' は正の整数を表す。 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^6, R^7, k$ 及び n は前記と同じ。)

【請求項6】ポリマーが下記一般式[6"]で示されるポリマーである請求項4記載のポリマー。

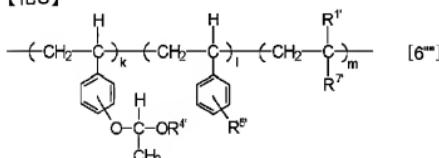
【七】



(式中、R⁴はメチル基又はエチル基を表し、R⁵は水素原子、tert-ブトキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基又はテトラヒドロピラニルオキシ基を表す。k、l'及びnは前記と同じ。)

【請求項7】ポリマーが下記一般式[6"]で示されるポリマーである請求項3記載のポリマー。

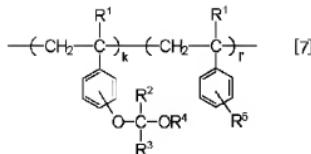
【化8】



(式中、R⁴はメチル基又はエチル基を表し、R⁵は水素原子、tert-ブトキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基又はテトラヒドロピラニルオキシ基を表し、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R⁷はメトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基又はイソボニルオキシカルボニル基を表す。k及びm'は前記と同じ。)

【請求項8】ポリマーが下記一般式[7]で示されるポリマーである請求項1記載のポリマー。

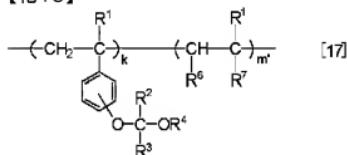
〔化9〕



[式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は前記と同じ。但し0. 1≤k/(k+l)≤0. 9である。]

【請求項9】ポリマーが下記一般式[17]で示されるポリマーである請求項1記載のポリマー。

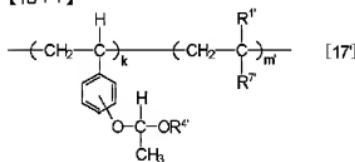
【化10】



[式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、k及びm'は前記と同じ。(但し、0. 2≤k/(k+m')≤0. 9、0. 1≤m'/(k+m')≤0. 8である)である。]

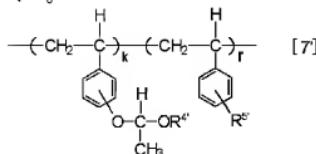
【請求項10】ポリマーが下記一般式[17']で示されるポリマーである請求項9記載のポリマー。

【化11】



(式中、R⁴はメチル基又はエチル基を表し、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R⁷はメキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基又はイソボニルオキシカルボニル基を表す。k及びm'は前記と同じ。)

【請求項11】ポリマーが下記一般式[7']で示されるポリマーである請求項1記載のポリマー。



(式中、R⁴はメチル基又はエチル基を表し、R⁵は水素原子、tert-ブトキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基又はテトラヒドロピラニルオキシ基を表す。k及びlは前記と同じ。)

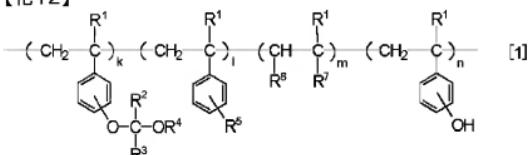
【請求項12】請求項1～11の何れかのポリマーを含んでなる、レジスト組成物用ポリマー。

【請求項13】請求項1～11の何れかのポリマーを含んでなる、レジスト組成物。

【請求項14】シリル化表面解像プロセス用である、請求項13に記載のレジスト組成物。

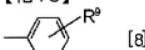
【請求項15】下記一般式[1]で示されるポリマーと、感放射線照射により酸を発生する化合物及びこれ等を溶解可能な溶剤を含んで成るレジスト組成物。

【化12】



[式中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R²及びR³は、夫々独立して水素原子又は炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表し(但し、R²及びR³が共に水素原子である場合を除く。)、R⁴は、炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アラルキル基、又はフェニル基を表す。尚、R²とR³、R²とR⁴、又はR³とR⁴とで環を形成しても良い。R⁵は、水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、アセチルオキシ基又は-OC H₂COOC(CH₃)₃を表す。R⁶は水素原子またはシアノ基を表し、R⁷は-COOR⁸(但し、R⁸は炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又は炭素数7～12の有橋脂環式炭化水素基を表す)、シアノ基又は一般式[8]

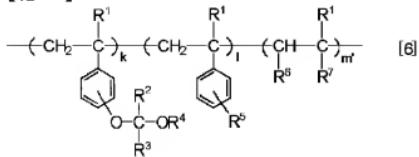
【化13】



(但し、R⁹は水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基を表す。)を表す。尚、R⁶とR⁷とで-CO-O-CO-、-CO-NR¹⁰-CO- (但し、R¹⁰は水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基を表す)を形成してもよい。また、kは正の整数を表し、l、m及びnは夫々独立して0または正の整数を表す(但し、0.1≤k/(k+l+m+n)≤0.9、0≤l/(k+l+m+n)≤0.9、0≤m/(k+l+m+n)≤0.8、及び0≤n/(k+l+m+n)≤0.1であって、lとmとが共に0である場合を除く。)。]

【請求項16】ポリマーが下記一般式[6]

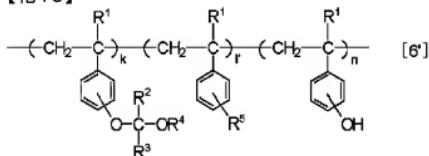
【化14】



(式中、 m' は正の整数を表す。 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, k$ 及び l は前記と同じ。)で示されるものである請求項15に記載の組成物。

【請求項17】ポリマーが下記一般式[6']

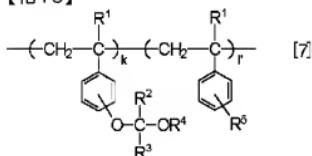
【化15】



(式中、 l' は正の整数を表す。 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, k$ 及び n は前記と同じ。)で示されるものである請求項15に記載の組成物。

【請求項18】ポリマーが下記一般式[7]

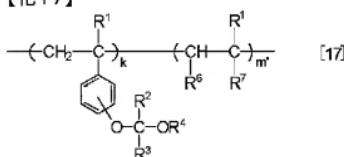
【化16】



[式中、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, k$ 及び l は前記と同じ。但し $0.1 \leq k/(k+l) \leq 0.9$ である。]で示されるものである請求項15に記載の組成物。

【請求項19】ポリマーが下記一般式[17]

【化17】



[式中、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^6, R^7, k$ 及び m' は前記と同じ。但し、 $0.2 \leq k/(k+m') \leq 0.$

9、0. 1≤m'/(k+m')≤0. 8である)である。]で示されるものである請求項15に記載の組成物。

【請求項20】シリル化表面解像プロセス用である、請求項15～19の何れかに記載のレジスト組成物。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体素子等の製造において用いられる表面解像プロセスのレジスト組成物の構成成分として有用なポリマー、及びこれを使用したレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体デバイスの高集積化に伴う超微細加工への要求から、リソグラフィ工程に用いられる露光光源は、i線(365nm)からより短波長のKrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、更にはF₂エキシマレーザー(157nm)やEB(電子線)となってきている。露光光源の変更に伴い、感光性化合物から発生した酸を触媒としてポリマーを化学変化させてアルカリ可溶性とし、アルカリ現像液で現像してパターンを形成するという、いわゆる化学增幅型レジスト組成物を用いるパターン形成が主流となってきている。このパターン形成は、アルカリ現像液を使用してパターン形成を行っているため、微細化が進むにつれて、レジストパターン間に残存する水分の蒸発時の表面張力によるパターンの倒れやパターントップ形状が丸くなる現象が発生し、必要とする形状の超微細パターンが得られないという重大な問題が発生している。このような問題を解決するため、アルカリ現像液を使用する代わりに、化学変化したレジスト表面をシリル化した後、酸素プラズマエッチングによりドライ現像するという表面解像プロセス(以下、シリル化表面解像プロセスと略記する。)が研究されている。しかし、このシリル化表面解像プロセスを、従来の化学增幅型レジスト組成物を用いて行うには問題が多い。即ち、例えば米国特許第4,552,833号公報に記載のポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)、欧州特許公開第0264908号公報に記載のポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン/N-メチルマレイミド)、欧州特許公開第0284864号公報に記載のポリ(p-tert-ブトキシスチレン/メタクリル酸メチル)、特開平3-223858号公報に記載のポリ(p-tert-ブトキシスチレン/フマロニトリル)等をポリマーとして用いた場合、これらポリマーは露光により発生した酸による化学変化を受け難いため露光部での化学変化が不十分となって、その後のシリル化反応が十分に進まないためコントラストが取れないという問題がある。また、特開平9-171262号公報に記載のポリ[p-(1-エトキシエトキシスチレン)]のような、酸による化学変化を受けやすいポリマーを用いた場合、未露光部の一部も化学変化を受けてシリル化がおこるため十分なコントラストが得られないという問題や、ポリマー自身の耐熱性が低くパターン形成が十分に行えない、という問題もある。一方、特開平6-273934号公報や特開平5-24682号公報等に記載のレジスト組成物のように、使用するポリマーが、例えばヒドロキシスチレンに由来するモノマー単位のような、最初からシリル化されうるモノ

マー単位が多く存在するもの(例えば、ポリ[p-(1-エトキシエトキシスチレン)／p-ヒドロキシスチレン])である場合、未露光部でもシリル化が起こるため必要なコントラストが取れないという問題がある。また、J. C. McFarland et al., Proc. SPIE, 920, 162(1988)に記載のポリ(p-トリメチルシリルオキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン)等の様に最初からポリマー中にSiを含むポリマーを使用したレジスト組成物ではシリル化による未露光部とのコントラストが十分には現れず所望される超微細パターンが得られない、という問題もある。また、特に露光源がArFエキシマレーザー(193nm)の場合はスチレン系モノマー単位(例えばp-(1-エトキシエトキシスチレン)、p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン、スチレン等)のみで構成されるポリマーではArFエキシマレーザー光に対する透過率が殆ど無いため、化学変化を受ける部分が表層の極一部に限られ、且つ、露光量が中心部に比べて低くなるパターンのエッジ部では露光による化学変化が不均一に生じ、その結果シリル化反応も不均一となる。そのため、シリル化後にエッチングを行うとエッジ部は不均一に削られることとなり、エッジラフネスが大きくなるという現象が見られる。

【0003】従って、シリル化表面解像プロセスにより矩形性に優れた超微細パターンが得られる、レジスト組成物の開発が待望されている現状にある。

【0004】

【発明の目的】本発明は上記した如き状況に鑑みなされたもので、化学增幅型レジスト組成物を単層又は多層の最上層として用いたシリル化表面解像プロセスにおいて矩形性の有る超微細パターンが得られる、ポリマー並びにそれを用いたレジスト組成物を提供することを目的とする。

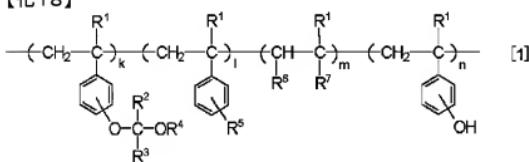
【0005】

【発明の構成】上記目的を達成するため、本発明は以下の構成からなる。

(1) 下記一般式[1]で示されるポリマー。

【0006】

【化18】

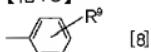


【0007】[式中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R²及びR³は、夫々独立して水素原子又は炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表し(但し、R²及びR³が共に水素原子である場合を除く。)、R⁴は、炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アラルキル基、又はフェニル基を表す。尚、R²とR³、R²とR⁴、又はR³とR⁴とで環を形成しても良い。R⁵は、水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、アセチルオキシ基又は-OCH₂COOC(CH₃)₃を表す。R⁶は水素原子またはシアノ基を表し、R⁷は-COO

R⁸(但し、R⁹は炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又は炭素数7～12の有橋脂環式炭化水素基を表す)、シアノ基又は一般式[8]

【0008】

【化19】



【0009】(但し、R⁹は水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基を表す。)を表す。尚、R⁶とR⁷とで-CO-O-CO-、-CO-NR¹⁰-CO-(但し、R¹⁰は水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基を表す)を形成していくてもよい。また、kは正の整数を表し、l、m及びnは夫々独立して0または正の整数を表す(但し、0.1≤k/(k+l+m+n)≤0.9、0≤l/(k+l+m+n)≤0.9、0≤m/(k+l+m+n)≤0.8、及び0≤n/(k+l+m+n)≤0.1であって、lとmとが共に0である場合を除く。)。]

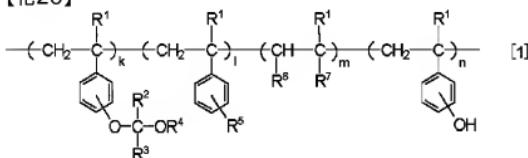
(2)上記(1)のポリマーを含んでなる、レジスト組成物用ポリマー。

(3)上記(1)のポリマーを含んでなる、レジスト組成物。

(4)下記一般式[1]で示されるポリマーと、感放射線照射により酸を発生する化合物及びこれ等を溶解可能な溶剤を含んで成るレジスト組成物。

【0010】

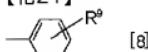
【化20】



【0011】[式中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R²及びR³は、夫々独立して水素原子又は炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表し(但し、R²及びR³が共に水素原子である場合を除く。)、R⁴は、炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アラルキル基、又はフェニル基を表す。尚、R²とR³、R²とR⁴、又はR³とR⁴とで環を形成しても良い。R⁵は、水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基、tert-ブロキシカルボニルオキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、アセチルオキシ基又は-OCH₂COOC(CH₃)₃を表す。R⁶は水素原子またはシアノ基を表し、R⁷は-COO-R⁸(但し、R⁹は炭素数1～6の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又は炭素数7～12の有橋脂環式炭化水素基を表す)、シアノ基又は一般式[8]

【0012】

【化21】

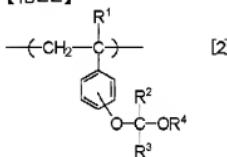


【0013】(但し、R⁹は水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分歧状若しくは環状のアルキル基又は炭素数1～6の直鎖状、分歧状若しくは環状のアルコキシ基を表す。)を表す。尚、R⁶とR⁷とで—CO—O—CO—、—CO—NR¹⁰—CO—(但し、R¹⁰は水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分歧状若しくは環状のアルキル基又は炭素数1～6の直鎖状、分歧状若しくは環状のアルコキシ基を表す)を形成していてもよい。また、kは正の整数を表し、l、m及びnは夫々独立して0または正の整数を表す(但し、0. 1≤k/(k+l+m+n)≤0. 9、0≤l/(k+l+m+n)≤0. 9、0≤m/(k+l+m+n)≤0. 8、及び0≤n/(k+l+m+n)≤0. 1であって、lとmとが共に0である場合を除く。)。]

【0014】即ち、本発明者らは既存のレジスト組成物を用いたシリル化表面解像プロセスにおける上記した問題点を解決すべく、鋭意研究の結果、シリル化表面解像プロセスにおいて一般式[1]で示されるポリマーを使用したレジスト組成物を単層又は多層の最上層として使用すれば、露光部と未露光部のコントラストが良好になり耐熱性があり矩形性の有る超微細パターンが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明において用いられるポリマーは、下記に示す一般式[2]及び、一般式[3]又は/及び一般式[4]で示されるモノマー単位を必須構成成分とし、要すれば一般式[5]で示されるモノマー単位を構成成分として含むものであり、より具体的には一般式[2]と一般式[3]のモノマー単位の組合せ、一般式[2]と一般式[4]のモノマー単位の組合せ、一般式[2]と一般式[3]と一般式[4]のモノマー単位の組合せ、一般式[2]と一般式[3]と一般式[5]のモノマー単位の組合せ、一般式[2]と一般式[4]と一般式[5]のモノマー単位の組合せ及び一般式[2]と一般式[3]と一般式[4]と一般式[5]の組合せのものが挙げられる。

【0015】

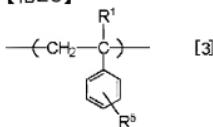
【化22】



【0016】(式中、R¹、R²、R³及びR⁴は前記と同じ。)

【0017】

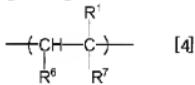
【化23】



【0018】(式中、R¹及びR⁵は前記と同じ。)

【0019】

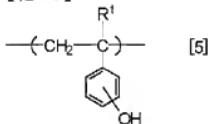
【化24】



【0020】(式中、R¹、R⁶及びR⁷は前記と同じ。)

【0021】

【化25】

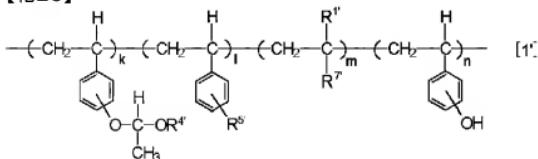


【0022】(式中、R¹は前記と同じ。)

【0023】尚、一般式[1]で示されるポリマーのなかでも、下記一般式[1']、[6']、[6'']、[6''']、[7']、[7'']及び[17']で示されるものが好ましく、なかでも、パターン形成後の基板上に残渣が残り難い、換言すればエッチング後に基板上のレジスト組成物がほぼ完全に除去され得る下記一般式[6]、[6''']、[7]、[7']、[17]及び[17']で示されるものが特に好ましい。また、光源としてKrFエキシマレーザーを使用する場合には、解像性を高めるために、上記したごときポリマー中の一般式[2]で示されるモノマー単位の構成比を10%以上70%以下としておくことが好ましく、また、一般式[4]で示されるモノマー単位の構成比を70%以下、より好ましくは60%以下することが望ましい。更に、光源としてArFエキシマレーザーを使用する場合には、ArFエキシマレーザー光の透過率を高めるために、上記した如きポリマー中の、一般式[4]で示されるモノマー単位の構成比を30%以上70%以下、好ましくは40%以上60%以下することが望ましい。中でも、パターン形成後の基板上に残渣が残り難く、且つArFエキシマレーザー光に対する透過率の高いポリマーが得られ易い、下記一般式[17]で示されるものが好ましく挙げられる。このような目的で用いる場合の、一般式[17]で示されるポリマー中の一般式[4]で示されるモノマー単位の構成比としては30%以上70%以下、好ましくは40%以上60%以下である。

【0024】

【化26】

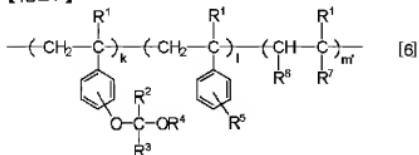


【0025】(式中、R⁴はメチル基又はエチル基を表し、R⁵は水素原子、tert-ブロキシ基、

tert-ブトキシカルボニルオキシ基又はテトラヒドロピラニルオキシ基を表し、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R⁷はメトキシカルボニル基、シクロヘキシリオキシルオキシカルボニル基又はイソボニルオキシカルボニル基を表す。k、l、m及びnは前記と同じ。)

【0026】

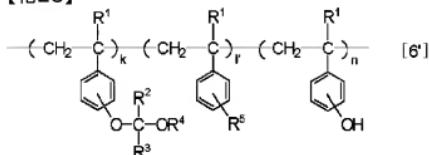
【化27】



【0027】(式中、m'は正の整数を表す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、k及びlは前記と同じ。)

【0028】

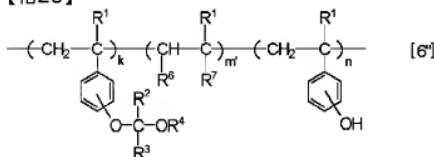
【化28】



【0029】(式中、l'は正の整数を表す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、k及びnは前記と同じ。)

【0030】

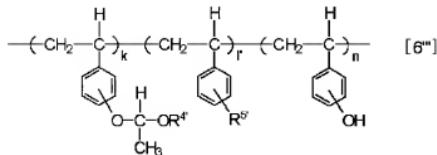
【化29】



【0031】(式中、m'は正の整数を表す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁶、R⁷、k及びnは前記と同じ。)

【0032】

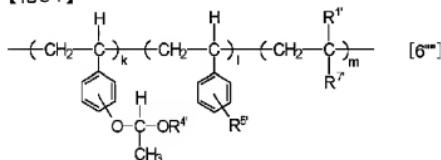
【化30】



【0033】(式中、R⁴はメチル基又はエチル基を表し、R⁵は水素原子、tert-ブトキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基又はテトラヒドロピラニルオキシ基を表す。k、l'及びnは前記と同じ。)

【0034】

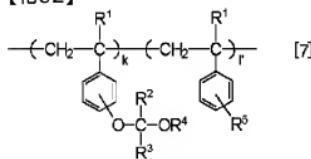
【化31】



【0035】(式中、R⁴はメチル基又はエチル基を表し、R⁵は水素原子、tert-ブトキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基又はテトラヒドロピラニルオキシ基を表し、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R⁷はメトキシカルボニル基、シクロヘキシリオキシルオキシカルボニル基又はイソボニルオキシカルボニル基を表す。k及びm'は前記と同じ。)

【0036】

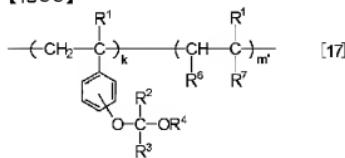
【化32】



【0037】[式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、k及びl'は前記と同じ。但し0. 1 ≤ k/(k+l') ≤ 0.9である。]

【0038】

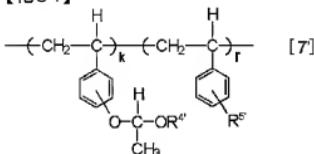
【化33】



【0039】[式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁶、R⁷、k及びm'は前記と同じ。(但し、0. 2≤k/(k+m')≤0. 9、0. 1≤m'/(k+m')≤0. 8である)である。]

【0040】

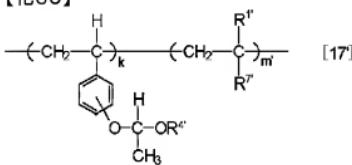
【化34】



【0041】(式中、R⁴はメチル基又はエチル基を表し、R⁵は水素原子、tert-ブトキシ基、tert-ブトキカルボニルオキシ基又はテトラヒドロピラニルオキシ基を表す。k及びm'は前記と同じ。)

【0042】

【化35】



【0043】(式中、R⁴はメチル基又はエチル基を表し、R⁵は水素原子又はメチル基を表し、R⁷はメトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基又はイソボニルオキシカルボニル基を表す。k及びm'は前記と同じ。)

【0044】一般式[1]、[2]、[3]、[4]、[6]、[6']、[6"]、[7]及び[17]に於いて、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁷が-COOR⁸である場合のR⁸、R⁷が一般式[8]で示される基である場合のR⁹またはR⁶とR⁷で形成される-CO-NR¹⁰-CO-におけるR¹⁰で示される炭素数1～6の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、シクロブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。一般式[1]、[3]、[4]、[6]、[6']、[6"]、[7]及び[17]に於いて、R⁵、R⁷が一般式[8]で示される基である場合のR⁹またはR⁶とR⁷で形成される-CO-NR¹⁰-CO-におけるR¹⁰で示される炭素数1～6の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-ブロポキシ基、イソブロポキシ基、シクロブロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基またはシクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。一般式[1]、[4]、[6]、[6"]及び[17]に於いて、R⁷が-COOR⁸である場合のR⁸で示され

る有橋脂環式炭化水素基としては、好ましくは炭素数7～12の、例えば1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、トリシクロ[5.2.1,0^{5,6}]デカニル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、ビシクロ[3.3.1]ノニル基、ビシクロ[3.2.1]オクチル基等が挙げられる。一般式[1]、[2]、[6]、[6']、[6'']、[7]及び[17]において、R¹で示されるアラルキル基としては、例えばベンジル基、フェニチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基、メチルフェニチル基、エチルベンジル基等が挙げられる。また、R²とR³とで形成された環としては、例えばシクロヘプタン環、シクロヘキサン環等のシクロアルカン環が挙げられ、R²とR⁴、又はR³とR⁴とで形成された環としては、例えばテトラヒドロフラン環、テトラヒドロビラン環等の含酸素飽和素環等が挙げられる。

【0045】本発明に係る一般式[1]で示されるポリマーの具体例としては、例えばポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)、ポリ(p-1-メトキシエトキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-イソブロポキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシプロポキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-テトラヒドロビラニルオキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)、ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)、ポリ(p-1-フェニルオキシエトキシスチレン/スチレン)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン/メタクリル酸メチル)、ポリ(p-1-ベンジルオキシエトキシスチレン/p-メトキシスチレン/フマロニトリル)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/スチレン/メタクリル酸シクロヘキシル)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/メタクリル酸1-アダマンチル)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/スチレン/アクリル酸 イソボルニル)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/アクリル酸 2-アダマンチル)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/アクリル酸 イソボルニル)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/アクリル酸 2-アダマンチル/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/アクリル酸 イソボルニル/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン/アクリル酸 シクロヘキシル/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/フマロニトリル/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/メタクリル酸シクロヘキシル/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/アクリル酸 トリシクロ[5.2.1,0^{5,6}]デカニル/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/アクリル酸ビシクロ[3.3.1]ノニル/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-アセチルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/メタクリル酸 ビシクロ[3.2.1]オクチル/p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(m-1-エトキシエトキシスチレン/m-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸 イソボルニル)、ポリ(p-1-イソブロキシエトキシスチレン/p-アセチルオキシスチレン)、ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン/p-テトラヒドロビラニルオキシスチレン)、ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン/p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/無水マレイン酸)、ポリ(p-1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン/アクリル酸 イソボルニル)、ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン/無水マレイン酸)、ポリ(p-1-イソブロキシエトキ

シスチレン／メタクリル酸 ノルボルニル)、ポリ(p-1-エトキシプロポキシスチレン／アクリル酸 シクロヘキシル)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン／アクリル酸 ビシクロ[3.3.1]ノニル)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン／p-tert-ブトキシスチレン／アクリル酸 シクロヘキシル)、ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン／p-アセチルオキシスチレン／アクリル酸 イソボルニル)、ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン／p-tert-ブトキシスチレン／アクリル酸 イソボルニル)、ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン／p-tert-ブトキシスチレン／アクリル酸 イソボルニル)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン／p-tert-ブトキシスチレン／アクリル酸 イソボルニル)、ポリ(p-1-エトキシプロポキシスチレン／p-tert-ブチルスチレン／アクリル酸 イソボルニル)、ポリ(p-1-メトキシエトキシスチレン／p-tert-ブトキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン／p-イソプロポキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシプロポキシスチレン／p-tert-ブトキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン／p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン／p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-シクロヘキシルオキシエトキシスチレン／p-tert-ブトキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-フェニルオキシエトキシスチレン／スチレン／p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン／p-tert-ブトキシスチレン／メタクリル酸メチル／p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-ベンジルオキシエトキシスチレン／p-メトキシスチレン／マロニトリル／p-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン／スチレン／メタクリル酸シクロヘキシル／p-ヒドロキシスチレン)等が挙げられるが、勿論これらに限定されるものではない。

【0046】本発明に係る一般式[1]で示されるポリマーは、例えば特開平4-211258号公報、特開平5-249682号公報、特開平10-53621号公報等に記載の方法に準じた、例えば下記の4方法により容易に得ることができる。

【0047】[A法]下記一般式[2']、[3']及び[4']で示されるモノマーを原料として、有機過酸化物またはアゾ化合物を重合開始剤とする、自体公知のラジカル重合、n-ブチルリチウムやナフタレンカリウム等を使用する自体公知のアノオンリビング重合、又はジクロル酢酸 2-ヒドロキシエチル、 α 、 α -ジクロルアセトフェノン等のハロゲン化物又は有機過酸化物、アゾ化合物等を開始剤としてルテニウム錯体、鉄錯体、銅錯体等の遷移金属錯体を触媒とするリビングラジカル重合を行い、常法に従って後処理すれば目的のポリマーが得られる。

【0048】[B法]市販のp-tert-ブトキシスチレンと一般式[3']及び[4']で示されるモノマーを原料として前記A法と同様にして重合し、得られたポリマーを酸触媒下、常法に従ってtert-ブチル基を任意の割合で脱離させた後、得られたポリマーのフェノール性水酸基に任意の量のエテニル化合物又はその誘導体を常法に従って反応させることにより目的のポリマーが得られる。

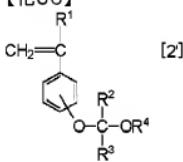
【0049】[C法]市販のp-アセトキシスチレンと一般式[3']及び[4']で示されるモノマーを原料として前記A法と同様にして重合し、得られたポリマーを塩基触媒下、常法に従ってアセチル基を任意の割合で脱離させた後、得られたポリマーのフェノール性水酸基に任意の量のエテニル化合物又はその誘導体を常法に従って反応させることに

より目的のポリマーが得られる。

【0050】[D法]市販のp-tert-ブトキシスチレン、要すれば一般式[4']で示されるモノマーとを原料として前記A法と同様にして重合し、得られたポリマーを酸触媒下、常法に従ってtert-ブチル基を脱離させて、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)、若しくはp-ヒドロキシスチレンに由来するモノマー単位と一般式[4']で示されるモノマーに由来するモノマー単位とから構成されるポリマーを得る。得られたポリマーのフェノール性水酸基に任意の量のエチニル化合物又はその誘導体を常法に従って反応させた後、tert-ブトキカルボニル化、テトラヒドロフラニル化等を行えば目的のポリマーが得られる。尚、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)、若しくはp-ヒドロキシスチレンに由来するモノマー単位と一般式[4']で示されるモノマーに由来するモノマー単位とから構成されるポリマーは、市販のp-アセトキシスチレン、要すれば一般式[4']で示されるモノマーとを原料として前記A法と同様にして重合し、得られたポリマーを塩基触媒下、常法に従ってアセチル基を脱離させることによっても得られる。

【0051】

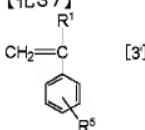
【化36】



【0052】(式中、R¹、R²、R³及びR⁴は前記と同じ。)

【0053】

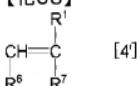
【化37】



【0054】(式中、R¹及びR⁵は前記と同じ。)

【0055】

【化38】



【0056】(式中、R¹、R⁶及びR⁷は前記と同じ。)

【0057】上記した如き方法に於いて用いられるエチニル化合物又はその誘導体としては、下記一般式[18]で示されるものが挙げられる。

【0058】

【化39】



[18]

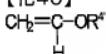
【0059】(式中、R²は、アルキリデン基を表し、R³及びR⁴は前記と同じ。)

【0060】一般式[18]に於いて、R²で示されるアルキリデン基としては、例えば直鎖状又は分枝状の何れにてもよく、好ましくは炭素数1～6である、例えばメチリデン基、エチリデン基、n-ブロピリデン基、イソブロピリデン基、n-ブチリデン基、イソブチリデン基、sec-ブチリデン基、tert-ブチリデン基、n-ペンチリデン基、イソペンチリデン基、n-ヘキシリデン基等が挙げられる。

【0061】上記した如きエテニル化合物又はその誘導体のなかでも、下記一般式[18']で示されるものが好ましい。

【0062】

【化40】



[18']

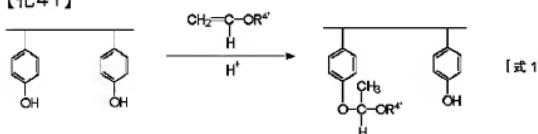
【0063】(式中、R⁴は前記と同じ。)

【0064】上記一般式[18]で示されるエテニル化合物又はその誘導体の具体例としては、例えばエチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0065】上記した如き方法に於いて、エテニル化合物又はその誘導体として一般式[18']で示される化合物と、市販のp-tert-ブキシスチレン又はp-アセトキシスチレンと一般式[3']及び[4']で示されるモノマーを原料として重合して得られたポリマーとの反応を、下記[式1]に模式的に示す。

【0066】

【化41】



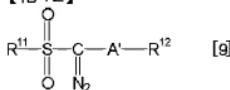
【0067】本発明に係る一般式[1]で示されるポリマーの分子量及び分散度(重量平均分子量と数平均分子量の比率)についてはポリスチレンを標準としたGPC測定から得られた重量平均分子量が通常3,000～500,000、好ましくは5,000～200,000のものが、また、分散度は通常1.00～3.00、好ましくは1.02～2.00のものが挙げられる。

【0068】本発明に係る、感放射線照射により酸を発生する感光性化合物としては、例えばKrFエキシマレーザー等の遠紫外線照射等による露光、或はX線、電子線等の照射により酸を発生する感光性化合物でレジストパターン形成に悪影響を及ぼさないものであれば何れにてもよいが、本発明に於いて特に好ましい物としては、例えば下記

一般式[9]、一般式[10]、一般式[12]、一般式[13]、一般式[14]、一般式[16]等で示される化合物が挙げられる。

【0069】

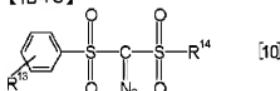
【化42】



【0070】(式中、R¹¹及びR¹²は夫々独立してアルキル基又はハロアルキル基を表し、A'はスルホニル基又はカルボニル基を表す。)

【0071】

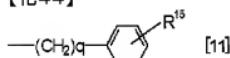
【化43】



【0072】[式中、R¹³は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はハロアルキル基を表し、R¹⁴はアルキル基、ハロアルキル基、又は下記一般式[11]】

【0073】

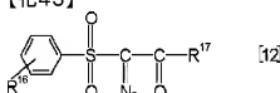
【化44】



【0074】[式中、R¹⁵は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、又はハロアルキル基を表し、qは0又は1~3の整数を表す。]を表す。】

【0075】

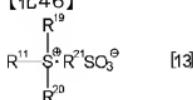
【化45】



【0076】(式中、R¹⁶は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はトリフルオロメチル基を表し、R¹⁷はアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、フェニル基又はトリル基を表す。)

【0077】

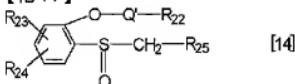
【化46】



【0078】(式中、R¹⁸はアルキル基、フェニル基、置換フェニル基又はアラルキル基を表し、R¹⁹及びR²⁰は夫々独立して水素原子、アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、又はアラルキル基を表し、R²¹はフルオロアルキル基、トリフルオロメチルフェニル基、メチル基、ナフチル基又はトリル基を表す。)

【0079】

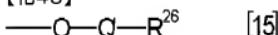
【化47】



【0080】(式中、R²²はアルキル基、フルオロアルキル基、フェニル基、置換フェニル基又はアラルキル基を表し、Q'はスルホニル基又はカルボニル基を表わし、R²³及びR²⁴は夫々独立して水素原子、メチル基、メキシ基、ニトロ基、シアノ基、水酸基又は下記一般式[15]を表す。)

【0081】

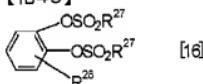
【化48】



【0082】(式中、R²⁶はアルキル基、フルオロアルキル基、フェニル基、置換フェニル基又はアラルキル基を表し、Q'はスルホニル基又はカルボニル基を表す。)を表し、R²⁵は水素原子、メチル基又はエチル基を表す。】

【0083】

【化49】



【0084】(式中、R²⁷はアルキル基、フルオロアルキル基、フェニル基、置換フェニル基又はアラルキル基を表し、R²⁸は水素原子、メチル基、フルオロアルキル基、メキシ基、ニトロ基、シアノ基、水酸基又は上記一般式[15]を表す。)

【0085】一般式[9]に於て、R¹¹及びR¹²で示されるアルキル基及びハロアルキル基のアルキル基としては、直鎖状、分枝状又は環状の何れにてもよく、好ましくは炭素数が1～10である、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、tert-ベンチル基、1-メチルベンチル基、シクロベンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。また、ハロアルキル基のハロゲンとしては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素等が挙げられる。

【0086】一般式[10]に於て、R¹³で示されるアルキル基及びハロアルキル基のアルキル基としては、直鎖状又は分枝状の何れにてもよく、好ましくは炭素数が1～5である、

例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基等が挙げられる。R¹³で示されるハロゲン原子若しくはハロアルキル基のハロゲンとしては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素等が挙げられる。また、R¹³で示されるアルコキシ基としては、直鎖状又は分枝状の何れにてもよく、好ましくは炭素数1～5である、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基等が挙げられる。R¹⁴で示されるアルキル基及びハロアルキル基のアルキル基としては、直鎖状、分枝状又は環状の何れにてもよく、好ましくは炭素数が1～10である、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。また、ハロアルキル基のハロゲンとしては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素等が挙げられる。

【0087】一般式[11]に於て、R¹⁵で示されるアルキル基及びハロアルキル基のアルキル基としては、直鎖状又は分枝状の何れにてもよく、好ましくは炭素数が1～6である、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基等が挙げられる。R¹⁵で示される炭素数1～6のアルコキシ基としては、直鎖状又は分枝状の何れにてもよく、好ましくは炭素数1～5である、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基が挙げられる。また、R¹⁵で示されるハロゲン原子若しくはハロアルキル基のハロゲンとしては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素等が挙げられる。

【0088】一般式[12]に於て、R¹⁶で示されるアルキル基としては、直鎖状又は分枝状の何れにてもよく、好ましくは炭素数が1～5である、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基等が挙げられる。R¹⁶で示されるハロゲン原子としては塩素、臭素、フッ素、ヨウ素等が挙げられる。R¹⁷で示されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状又は環状の何れにてもよく、好ましくは炭素数が1～10である、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。R¹⁷で示されるアルキル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基、メチルフェネチル基、エチルベンジル基等が挙げられる。また、R¹⁷で示されるアルコキシ基としては、直鎖状又は分枝状の何れにてもよく、例えば炭素数1～6のメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、

n-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ等が挙げられる。

【0089】一般式[13]に於て、R¹⁸、R¹⁹及びR²⁰で示されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状又は環状の何れにてもよく、好ましくは炭素数が1~8である、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルベンチル基、シクロベンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。置換フェニル基としては、例えばトリル基、エチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、クロルフェニル基等が挙げられる。また、アラルキル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基、メチルフェネチル基、エチルベンジル基等が挙げられる。R²¹で示されるフルオロアルキル基のアルキル基としては、直鎖状又は分枝状の何れにてもよく、好ましくは炭素数が1~8である、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、1-メチルベンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。また、置換されているフッ素原子の合計数としては、1~17のものが好ましい。

【0090】一般式[14]に於て、R²²で示されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状又は環状の何れにてもよく、好ましくは炭素数が1~6である、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、シクロベンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。置換フェニル基としては、例えばトリル基、エチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、クロルフェニル基等が挙げられる。また、アラルキル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基、メチルフェネチル基、エチルベンジル基等が挙げられる。フルオロアルキル基のアルキル基としては、直鎖状又は分枝状の何れにてもよく、好ましくは炭素数が1~8である、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。また、置換されているフッ素原子の合計数は1~17のものが好ましい。

【0091】一般式[15]に於て、R²³で示されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状又は環状の何れにてもよく、好ましくは炭素数が1~6である、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、シクロベンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。置換フェニル基としては、例えばトリル基、エチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、クロルフェニル基等が挙げられる。また、アラルキル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基、メチルフェネチル基、エチルベンジル基等が挙げられる。フルオロアルキル基のアルキル基としては、直鎖状又は分枝状の何れにてもよく、好ましくは炭素数が1~8である、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。また、置換されているフッ素原子の合計数は1~17のものが好ましい。

オクチル基等が挙げられる。また、置換されているフッ素原子の合計数は1～17のものが好ましい。

【0092】一般式[16]に於て、R²⁷で示されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状又は環状の何れにてもよく、好ましくは炭素数が1～6である、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。置換フェニル基としては、例えばトリル基、エチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、クロルフェニル基等が挙げられる。また、アラルキル基としては、例えばベンジル基、フェニチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基、メチルフェニチル基、エチルベンジル基等が挙げられる。R²⁷及びR²⁸で示されるフルオロアルキル基のアルキル基としては、直鎖状又は分枝状の何れにてもよく、好ましくは炭素数が1～8である、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基、ヘブチル基、オクチル基等が挙げられる。また、置換されているフッ素原子の合計数は1～17のものが好ましい。

【0093】本発明に於て用いられる好ましい酸発生剤の具体例を挙げると、一般式[9]で示される酸発生剤としては、例えば1-シクロヘキシルスルホニル-1-(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-シクロヘキシカルボニルジアゾメタン、1-ジアゾ-1-シクロヘキシルスルホニル-3,3-ジメチルブタン-2-オン、1-ジアゾ-1-メチルスルホニル-4-フェニルブタン-2-オン、1-ジアゾ-1-(1,1-ジメチルエチルスルホニル)-3,3-ジメチル-2-ブタノン、1-アセチル-1-(1-メチルエチルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

【0094】一般式[10]で示される酸発生剤としては、例えばビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、ビス(p-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-クロルベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン等が挙げられる。

【0095】一般式[12]で示される酸発生剤としては、例えば1-p-トルエンスルホニル-1-シクロヘキシカルボニルジアゾメタン、1-ジアゾ-1-(p-トルエンスルホニル)-3,3-ジメチルブタン-2-オン、1-ジアゾ-1-ベンゼンスルホニル-3,3-ジメチルブタン-2-オン、1-ジアゾ-1-(p-トルエンスルホニル)-3-メチルブタン-2-オン等が挙げられる。

【0096】一般式[13]で示される酸発生剤としては、例えばトリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム・パーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニル-p-トリルスルホニウム・パーフルオロオクタンスルホネート、トリス(p-トリル)スルホニウム・パーフルオロオクタンスルホネート、トリス(p-トリル)スルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート、ジメチルフルベンゼンスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート、ジメチル-p-トリルスル

ホニウム・トリフルオロメタンスルホネート、ジメチル-p-トリルスルホニウム・パーフルオロオクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム・メタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム・10-カンファースルホネート、ジフェニル-p-トリルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-p-トリルスルホニウム・メタンスルホネート、ジフェニル-p-トリルスルホニウム・p-トルエンスルホネート、ジフェニル-p-トリルスルホニウム・p-トリフルオロメチルフェニルスルホネート、ジフェニル-p-トリルスルホニウム・2-ナフタレンスルホネート、ジフェニル-p-トリルスルホニウム・10-カンファースルホネート、ジフェニル-p-tert-ブチルフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-p-tert-ブチルスルホニウム・p-トルエンスルホネート、ジフェニル-p-tert-ブチルフェニルスルホニウム・パーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニル-p-tert-ブチルフェニルスルホニウム・10-カンファースルホネート、ジフェニル-p-tert-ブトキシフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-p-tert-ブトキシフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネート、ジフェニル-p-tert-ブトキシフェニルスルホニウム・パーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニル-p-tert-ブチルフェニルスルホニウム・10-カンファースルホネート、ジフェニル-p-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニルスルホニウム・10-カンファースルホネート、ジフェニル-p-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-p-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニルスルホニル-p-トルエンスルホネート、ジフェニル-p-tert-ブトキシカルオニルオキシフェニルスルホニウム・パーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニル-p-シクロヘキシルフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル-p-シクロヘキシルフェニルスルホニウム・p-トルエンスルホネート、ジフェニル-p-シクロヘキシルフェニルスルホニウム・パーフルオロオクタンスルホネート、ジフェニル-p-シクロヘキシルフェニルスルホニウム・10-カンファースルホネート等が挙げられる。

【0097】一般式[14]で示される酸発生剤としては、例えば2,6-ジ-トリフルオロメタンスルホニルオキシアセトフェノン、2,6-ジ-トリフルオロメタンスルホニルオキシプロピオフェノン、2,3,4-トリス-トリフルオロメタンスルホニルオキシアセトフェノン、2,6-ジ-メタンスルホニルオキシアセトフェノン、2,6-ジ-メタンスルホニルオキシプロピオフェノン、2,3,4-トリス-メタンスルホニルオキシアセトフェノン、2-トリフルオロメタンスルホニルオキシアセトフェノン、2-n-ブタンスルホニルオキシアセトフェノン、2,6-ジ-n-ブタンスルホニルオキシアセトフェノン、2,3,4-トリス-n-ブタンスルホニルオキシアセトフェノン、2,6-ジ-パーフルオロプロパンカルボキシアセトフェノン、2,3,4-トリス-パーフルオロプロパンカルボキシアセトフェノン、2,6-ジ-p-トルエンスルホニルアセチルオキシアセトフェノン、2,6-ジ-p-トルエンスルホニルプロピオフェノン、2,6-ジ-トリフルオロアセチルオキシアセトフェノン、2-トリフルオロアセチルオキシ-6-メトキシアセトフェノン、6-ヒドロキシ-2-パーフルオロブタンスルホニルオキシアセトフェノン、2-トリフルオロアセチルオキシ-6-ニトロアセトフェノン、2,3,4-トリス-トリフルオロアセチルオキシアセトフェノン、2,6-ジ-パーフルオロプロパノイルオキシアセトフェノン等が挙げられる。

【0098】一般式[16]で示される酸発生剤としては、例えば1,2,3-トリス-メタンスルホニルオキシベンゼン、1,2,3-トリス-p-トルエンスルホニルオキシベンゼン、1,2,3-トリス

—トリフルオロメタンスルホニルオキシベンゼン、1,2,3-トリス-*p*-フルオロブタンスルホニルオキシベンゼン、1,2,3-トリス-シクロヘキシルスルホニルオキシベンゼン、1,2-ジ-メタンスルホニルオキシ-3-ニトロベンゼン、2,3-ジ-メタンスルホニルオキシフェノール、1,2,4-トリス-*p*-トルエンスルホニルオキシベンゼン、1,2,4-トリス-メタンスルホニルオキシベンゼン、1,2,4-トリス-トリフルオロメタンスルホニルオキシベンゼン、1,2,4-トリス-シクロヘキシルスルホニルオキシベンゼン、1,2-ジ-*n*-ブタンスルホニルオキシ-3-ニトロベンゼン、1,2,3-トリス-*p*-フルオロオクタンスルホニルオキシベンゼン、1,2-ジ-*p*-フルオロブタンスルホニルオキシフェノール等が挙げられる。

【0099】これらの酸発生剤は、単独で用いても、或は2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0100】また、本発明に係る酸発生剤は、例えば特開平4-210960号公報、特開平4-211258号公報、特開平5-249682号公報等に記載の方法により容易に得ることが出来る。

【0101】本発明のレジスト組成物に於いて、ポリマー成分と酸発生剤との混合比としては、ポリマー100重量部に対して酸発生剤は通常1~30重量部、好ましくは1~20重量部である。

【0102】本発明に係る溶剤としては、本発明のポリマー、酸発生剤、或は必要に応じて使用される塩基性化合物、界面活性剤、紫外線吸収剤、溶解補助剤などを溶解可能なものであれば何れにても良いが、通常、成膜性が良好なものが使用され、例えばメチルセルソルアセテート、エチルセルソルアセテート、プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレンジリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、N-メチル-2-ピロリドン、2-ヘプタノン、シクロヘキサン、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、等が挙げられるが、勿論これらに限定されるものではない。

【0103】本発明のレジスト組成物に於いて、ポリマー成分と溶剤との混合比としては、ポリマー1重量部に対して溶剤は通常3~30重量部、好ましくは5~20重量部が挙げられる。また、単独でも2種以上を混合使用しても良い。

【0104】本発明のレジスト組成物において、必要に応じて添加される感度調整剤としては、例えばポリビニルピリジン、ポリ(ビニルピリジン/メタクリル酸メチル)、ピリジン、N-メチル-2-ピロリドン、モノアルキルアミン類[アルキル基としては、炭素数1~12である直鎖状、分岐状または環状のアルキル基が挙げられ、具体的には2-メチルシクロヘキシル、4-*t*-ブチルシクロヘキシルアミン等が挙げられる。]、ジアルキルアミン類[アルキル基としては、炭素数1~12である直鎖状、分岐状または環状のアルキル基が挙げられ、具体的にはジシクロヘキシルアミン、ジ-N-オクチルアミン等が好ましく挙げられる。]、トリアルキルアミン類[アルキル基としては、炭素数1~12である直鎖状、分岐状または環状のアルキル基が挙げられる、具体的にはトリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリヘキシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、ジオクチルメチルアミン、ジメチルオクチルアミン等が好ましく挙げられる。]、モノ、ジまたはトリアルカノールアミン類[具体的にはトリイソプロパノールアミン等が好ましく挙げられる。]テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類[アルキル基としては、炭素数1~

12である直鎖状、分歧状または環状のアルキル基が挙げられ、具体的にはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ- n -ブチルアンモニウムヒドロキシド等が好ましく挙げられる。】が挙げられるが、勿論これらに限定されるものではない。

【0105】感度調整剤の量は、ポリマー100重量部に対して0.001～10重量部が好ましく、0.01～5重量部がより好ましい。また、感度調整剤は単独でも2種以上を混合使用しても良い。

【0106】また、界面活性剤としては、例えばポリエチレングリコールジステアレート、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンセテアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル等のノニオン系界面活性剤、フッ素含有カチオン系界面活性剤、フッ素含有ノニオン系界面活性剤、フッ素含有アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤が挙げられる。本発明に於いては、前記の界面活性剤の内、レジスト膜の成膜性が良好な、例えばフローラード(住友スリーエム(株)商品名)、サーフロン(旭硝子(株)商品名)、ユニダイン(ダイキン工業(株)商品名)、メガファック(大日本インキ(株)商品名)エフトップ(トーケムプロダクツ(株)商品名)等のフッ素含有ノニオン系界面活性剤が特に好ましく挙げられるが、勿論これらに限定されるものではない。

【0107】界面活性剤の使用量は、ポリマー100重量部に対して0.001～10重量部が好ましく、0.005～5重量部がより好ましい。

【0108】本発明のレジスト組成物に於て必要に応じて使用される紫外線吸収剤としては、例えば9-ジアゾフルオレノン、9-(2-メトキシエトキシメチル)アントラセン、9-(2-エトキシエトキシメチル)アントラセン、9-フルオレノン、2-ヒドロキシカルバゾール、o-ナフトキノンジアジド誘導体、4-ジアゾ-1,7-ジフェニルペンタン-3,5-ジオン等が挙げられる。これらは、単独で用いても、適宜2種以上組合せて用いてもよい。

【0109】本発明に係る紫外線吸収剤の使用量としては、通常この分野で使用される使用量から適宜選択して用いればよい。

【0110】本発明のレジスト組成物に於て必要に応じて使用される溶解補助剤としては、例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、アーブチロラクトン等が挙げられる。これらは、単独で用いても、適宜2種以上組合せて用いてもよい。

【0111】本発明に係る溶解補助剤の使用量としては、通常この分野で使用される使用量から適宜選択して用いればよい。

【0112】本発明におけるレジスト組成物は、化学変化したレジスト表面をシリル化した後、酸素プラズマエッティングによりドライ現像するという表面解像プロセス、即ちシリル化表面解像プロセスにおける単層または多層の最上層として特に適している。このシリル化表面解像プロセスによるパターン形成方法としては、例えば以下のようなものが挙げられる。即ち、半導体基板上に本発明のレジスト組成物を塗布後、ペークしてレジスト膜を形成させ、次いでマスクを介して放射線を選択的に照射し、必要に応じて更にペークした後、適当なシリル化剤と接触させて露光部をシリル化し、ドライエッティング現像を行うことにより、所望のパターンが形成される。更に具体的には、例えば以下のような態様が挙げられる。

【0113】本発明の化学增幅型レジスト組成物を単層で用いて、シリル化表面解像プロセスによりパターン形成を行うには、例えば以下の通り実施すれば良い。即ち、 SiO_2

(酸化膜)、ポリシリコン、SiN、SiON、TiNなどの半導体基板上に本発明のレジスト組成物を回転塗布し、ホットプレート上、50乃至120°Cで0.5乃至2分間ベークして0.3乃至2μm膜厚のレジスト膜を得る。次いでマスクを介して放射線(例えば、248.4 nmのKrFエキシマーレーザ光、300 nm以下の遠紫外線光、電子線又は軟X線などが挙げられる。)を選択的に照射し、次いで必要に応じてホットプレート上、50乃至150°Cで0.5乃至2分間ベーク(ポストベーク)した後、例えばHMDS(ヘキサメチルジシラザン)、テトラメチルジシラザン、DMSDMA(ジメチルシリルジメチルアミン)、ジメチルシリルジエチルアミン、N,N-ジエチルアミノトリメチルシラン、N,N-ジメチルアミノトリメチルシラン等のシリル化剤の蒸気に1~10分間接触させて露光部をシリル化した後、例えば平行平板型O₂プラズマ(RIE; 反応性イオンエッティング)やECRエッティング等を用いてドライ現像することにより所望のパターンが形成される。

【0114】以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらにより何等制約を受けるものではない。尚、実施例及び比較例で使用される一部のポリマー、酸発生剤については、例えば特開平4-210960号公報(米国特許第5,216,135号); 特開平4-211258号公報(米国特許第5,350,660号; 欧州公開特許第0,440,374号); 特開平5-249682号公報(欧州公開特許第0,520,642号); 特開平4-251259号公報; Y.Endo等、Chem.Pharm.Bull.,29(12)巻, 3753頁(1981年); M.Desbois等、Bull.Chem.Soc.France,1974巻, 1956頁またはC.D.Beard等、J.Org.Chem.,38巻, 3673頁(1973年)等に記載の方法に従って合成した。

【0115】

【実施例】実施例1 ポリ(p-tert-ブキシスチレン/p-1-エトキシエトキシスチレン)の合成(1)p-tert-ブキシスチレン 100g(0.567モル)に2-2'-アズビス(2-メチルプロピオニ酸メチル)3gを添加して、1,4-ジオキサン中、窒素気流下、80°Cで6時間重合反応させた。反応液を冷却後、メタノール水溶液5000mlに注入して、晶析させた。析出晶を濾取、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブキシスチレン)95.5gを白色粉末晶として得た。また、ポリスチレンを標準としたGPC測定の結果、重量平均分子量は約20000であった。

【0116】(2)上記(1)で得られたポリ(p-tert-ブキシスチレン)70gを1,4-ジオキサンに溶解し濃塩酸70mlを加えて70°Cで2時間搅拌反応させた。冷却後、反応液をイオン交換水3000ml中に注入、晶析させた。析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)48.7gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-tert-ブキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位の構成比率は¹HNMR測定から約35:65であった。

【0117】(3)上記(2)で得られたポリ(p-tert-ブキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン)15gとエチルビニルエーテル8gを1,4-ジオキサン150mlに溶解し、これに触媒量のp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩を添加し室温で24時間搅拌反応させた。反応後、イオン交換水2000mlに注入、晶析し、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブキシスチレン/p-1-エトキシエトキシスチレン)14.7gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-tert-ブキシスチレン単位とp-1-エトキシエトキシスチレン単位の構成比率は¹HNMR測定から約35:65であった。また、ポリスチレンを標準としたGPC測定の結果、重量平均分子量は約20000であった。

【0118】実施例2 ポリ(p-tert-ブキシカルボニルオキシスチレン/p-1-エトキシエト

キシスチレン／アクリル酸シクロヘキシル）の合成(1)p-tert-ブトキシスチレン 50g(0.284 モル)とアクリル酸シクロヘキシル 43.8g(0.284 モル)に 2-2'-アゾビス(2-メチルプロピオニ酸メチル)3gを添加して、1,4-ジオキサン中、窒素気流下、80°Cで 6 時間重合反応させた。反応液を冷却後、メタノール水溶液 5000mlに注入して、晶析させた。析出晶を濾取、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシスチレン／アクリル酸シクロヘキシル)89.2gを白色粉末晶として得た。また、ポリスチレンを標準としたGPC測定の結果、重量平均分子量は約 21000 であった。

【0119】(2)上記(1)で得られたポリ(p-tert-ブトキシスチレン／アクリル酸シクロヘキシル)80gを 1,4-ジオキサンに溶解し濃塩酸 70mlを加えて 70°Cで3時間攪拌反応させた。冷却後、反応液をイオン交換水 3000ml中に注入、晶析させた。析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-ヒドロキシスチレン／アクリル酸シクロヘキシル)65.4gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキシスチレン単位とアクリル酸シクロヘキシルの構成比率は¹HNMR測定から約 50:50 であった。

【0120】(3)上記(2)で得られたポリ(p-ヒドロキシスチレン／アクリル酸シクロヘキシル)20gとエチルビニルエーテル 3.5gを 1,4-ジオキサン 150mlに溶解し、これに触媒量のp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩を添加し室温で24時間攪拌反応させた。反応後、イオン交換水 2000mlに注入、晶析し、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-ヒドロキシスチレン／p-1-エトキシエトキシスチレン／アクリル酸シクロヘキシル)22.7gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びアクリル酸シクロヘキシルの構成比率は¹HNMR測定から約 30:20:50 であった。また、ポリスチレンを標準としたGPC測定の結果、重量平均分子量は約 20000 であった。

【0121】(4)上記(3)で得られたポリ(p-ヒドロキシスチレン／p-1-エトキシエトキシスチレン／アクリル酸シクロヘキシル)20gを酢酸エチル 100mlに溶解し、二炭酸ジtert-ブチル 6.5g及び無水炭酸カリウム 4.8gを添加し、室温で6時間攪拌反応させた。反応後、イオン交換水 1000mlに注入、晶析し、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン／p-1-エトキシエトキシスチレン／アクリル酸シクロヘキシル)19.2gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン単位とp-1-エトキシエトキシスチレン単位及びアクリル酸シクロヘキシルの構成比率は¹HNMR測定から約 30:20:50 であった。また、ポリスチレンを標準としたGPC測定の結果、重量平均分子量は約 21000 であった。

【0122】実施例3 ポリ(p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン／p-1-メトキシエトキシスチレン／アクリル酸イソボルニル)の合成(1)p-tert-ブトキシスチレン 70g(0.397 モル)とアクリル酸イソボルニル 35.4g(0.170 モル)に 2-2'-アゾビス(2-メチルプロピオニ酸メチル)1.5gを添加して、1,4-ジオキサン中、窒素気流下、80°Cで 6 時間重合反応させた。反応液を冷却後、メタノール水溶液 5000mlに注入して、晶析させた。析出晶を濾取、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシスチレン／アクリル酸イソボルニル)102.2gを白色粉末晶として得た。また、ポリスチレンを標準としたGPC測定の結果、重量平均分子量は約 56000 であった。

【0123】(2)上記(1)で得られたポリ(p-tert-ブトキシスチレン／アクリル酸イソボルニル)80gを 1,4-ジオキサンに溶解し濃塩酸 80mlを加えて 70°Cで3時間攪拌反応させた。

冷却後、反応液をイオン交換水 3000ml中に注入、晶析させた。析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸イソボルニル)52.3gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキシスチレン単位とアクリル酸イソボルニル単位の構成比率は¹HNMR測定から約 70:30 であった。

【0124】(3)上記(2)で得られたポリ(p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸イソボルニル)15gとメチルビニルエーテル 6g及び 3,4-ジヒドロ-2H-ピラン 3.2gを 1,4-ジオキサン 150mlに溶解し、これに触媒量のp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩を添加し室温で24時間攪拌反応させた。反応後、イオン交換水 2000mlに注入、晶析し、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン/p-1-メトキシエトキシスチレン/アクリル酸イソボルニル)14.7gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-テトラヒドロピラニルオキシスチレン単位とp-1-メトキシエトキシスチレン単位及びアクリル酸イソボルニル単位の構成比率は¹HNMR測定から約 20:50:30 であった。また、ポリスチレンを標準としたGPC測定の結果、重量平均分子量は約 57000 であった。

【0125】実施例4 ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/アクリル酸イソボルニル)の合成(1)p-tert-ブトキシスチレン 50g(0.284 モル)とアクリル酸イソボルニル 58.9g(0.284 モル)に 2-2'-アゾビス(2-メチルプロピオ酸メチル)3gを添加して、1,4-ジオキサン中、窒素気流下、80°Cで 6 時間重合反応させた。反応液を冷却後、メタノール水溶液 5000mlに注入して、晶析させた。析出晶を濾取、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシスチレン/アクリル酸イソボルニル)105.4gを白色粉末晶として得た。また、ポリスチレンを標準としたGPC測定の結果、重量平均分子量は約 22000 であった。

【0126】(2)上記(1)で得られたポリ(p-tert-ブトキシスチレン/アクリル酸イソボルニル)80gを 1,4-ジオキサンに溶解し濃塩酸 70mlを加えて 70°Cで3時間攪拌反応させた。冷却後、反応液をイオン交換水 3000ml中に注入、晶析させた。析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸イソボルニル)58.1gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-ヒドロキシスチレン単位とアクリル酸イソボルニルの構成比率は¹HNMR測定から約 50:50 であった。

【0127】(3)上記(2)で得られたポリ(p-ヒドロキシスチレン/アクリル酸イソボルニル)15gとエチルビニルエーテル 3.5gを 1,4-ジオキサン 150mlに溶解し、これに触媒量のp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩を添加し室温で24時間攪拌反応させた。反応後、イオン交換水 2000mlに注入、晶析し、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン/アクリル酸イソボルニル)14.7gを白色粉末晶として得た。得られたポリマーのp-1-エトキシエトキシスチレン単位とp-ヒドロキシスチレン単位及びアクリル酸イソボルニルの構成比率は¹HNMR測定から約 50:50 であった。また、ポリスチレンを標準としたGPC測定の結果、重量平均分子量は約 21000 であった。

【0128】実施例5下記の組成からなるレジスト組成物を調製した。

ポリ[p-tert-ブトキシスチレン/p-(1-エトキシエトキシ)スチレン](35:65)

4.5gビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン 0.3gビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン 0.15gフッ素含有ノニオン系界面活性剤(市販品) 0.003gトリ-n-ブルビルアミン 0.05gプロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート 27g上記組成を混合、溶解した後、0.2 μmのフィルターを通して得たレジスト組成物を使用して下記に記述する如

き操作を行ってパターン形成を行った。

【0129】即ち、シリコンウエハー上に上記組成から成るレジスト組成物を回転塗布し、ホットプレート上で 90°C 90 秒間ペークして $0.5 \mu\text{m}$ 膜厚のレジスト膜を得た。次いで、248.2nmのKrFエキシマレーザ光(NA=0.55)をマスクを介して選択的に露光した後、ホットプレート上で 105°C、90 秒間ポストペークした。最後にHMDS(ヘキサメチルジシラザン)蒸気に3分間接触させて、露光部をシリル化した後平行平板型O₂プラズマ(RIE)を用いてエッティングしドライ現像を行った。その結果、図1に示す様に矩形で垂直な $0.12 \mu\text{m}$ L&Sパターンが得られた。この時の露光量は42mJ/cm²であった。

【0130】実施例6～8表1の組成から成るレジスト組成物を調製し、実施例5と同様にしてパターン形成を行った。結果を表2に示す。

【0131】

【表1】

実施例6	ポリ [p-tert-ブトキシカルボニルオキシシチレン/p-(1-エトキシエトキシ)スチレン/メタクリル酸メチル] (40:50:10) ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン フッ素含有ノニオン系界面活性剤 (市販品) テトラブチルアンモニウムヒドロキシド プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	4.5g 0.3g 0.003g 0.03g 27g
実施例7	ポリ [p-テトラヒドロビラニルオキシシチレン/p-(1-エトキシエトキシ)スチレン/p-ヒドロキシシチレン] (35:60:5) ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン トリフェニルスルホニウム・パーカルオロオクタンスルホネート 0.15g フッ素含有ノニオン系界面活性剤 (市販品) テトラメチルアンモニウムヒドロキシド プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	4.5g 0.3g 0.15g 0.003g 0.05g 27g
実施例8	ポリ [p-tert-ブトキシシチレン/p-(1-エトキシエトキシ)スチレン/アクリル酸イソポルニル/p-ヒドロキシシチレン] (10:50:35:5) ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン トリメチルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート フッ素含有ノニオン系界面活性剤 (市販品) ジシクロヘキシルメチルアミン プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	4.5g 0.3g 0.15g 0.003g 0.06g 27g

【0132】

【表2】

	露光量 mJ/cm ²	解像性 μm L&S	形状
実施例6	38	0.11	良好
実施例7	44	0.12	良好
実施例8	42	0.12	良好

【0133】比較例1実施例1のレジスト組成物のポリマーをポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)に代えて下記組成から成るレジスト組成物を調製し、実施例1と同様にしてパターン形成を行った。

ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン) 4.5gビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン 0.3gビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン 0.15gフッ素含有ノニオン系界面活性剤(市販品) 0.005gトリn-ブチルピラミン 0.05gプロピレンジコールモノメチルエーテルアセテート 27gその結果、0.18 μm L&Sは解像したが、それ以下の微細パターンは図2に示す様にコントラスト不足から解像しなかった。

【0134】実施例9下記の組成からなるレジスト組成物を調製した。

ポリ[p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン／p-(1-エトキシエトキシ)スチレン／アクリル酸イソボルニル] (20:30:50) 2.2gジフェニル-p-トリルスルホニウム・パーフルオロオクタクサンスルホネート 0.11gフッ素含有ノニオン系界面活性剤(市販品) 0.002gトリn-ブチルアミン 0.01gプロピレンジコールモノメチルエーテルアセテート 53g上記組成を混合、溶解した後、0.2 μmのフィルターを通して得たレジスト組成物を使用して下記に記述する如くパターン形成を行った。

【0135】シリコンウエハー上にノボラック樹脂を主樹脂として用いたレジストを回転塗布し、ホットプレート上で 200°C 120 秒間ハードベークして 0.5 μm 膜厚のレジスト膜を得た。次いでその上層に上記組成から成るレジスト組成物を 0.1 μ m 膜厚に成るよう回転塗布し、ホットプレート上で 90°C 90 秒間ベークして 0.6 μ m 膜厚のレジスト膜を得た。次いで、193.0nm の ArF エキシマレーザ光 (NA=0.60) をマスクを介して選択的に露光した後、ホットプレート上で 105°C、90 秒間ポストベークした。最後に HMDS (ヘキサメチルジシラザン) 蒸気に 3 分間接触させて、露光部をシリル化した後平行平板型 RIE を用いてエッチングしドライ現像を行った。その結果、図3に示す様に矩形で垂直な 0.10 μ m L&S パターンが得られた。この時の露光量は 13 mJ/cm² であった。

【0136】実施例10～12表3及び表4の組成から成るレジスト組成物を調製し、実施例9と同様にしてパターン形成を行った。結果を表5に示す。

【0137】

【表3】

実 施 例 10	ポリ [p-tert-ブトキシシスチレン/p-(1-イ-エトキシエトキ シエトキシ)スチレン/メタクリル酸メチル] (20:40:20) トリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート フッ素含有ノニオン系界面活性剤 (市販品) テトラメチルアンモニウムヒドロキシド プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	2.2g 0.11g 0.002g 0.01g 53g
実 施 例 11	ポリ [p-tert-ブトキシカルボニルオキシシスチレン/p-(1-エトキシエトキシ)スチレン /メタクリル酸シクロヘキシル] (35:35:30) ジフェニル-p-トリルスルホニウム・バーフルオロオクタンスルホネート 0.05g トリフェニルスルホニウム・バーフルオロメタンスルホネート フッ素含有ノニオン系界面活性剤 (市販品) テトラブチルアンモニウムヒドロキシド トリエチルアミン プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	2.2g 0.11g 0.002g 0.01g 53g

【0138】

【表4】

実施例	ポリ [p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン／p-(1-エトキシエトキシ)スチレン／アクリル酸イソポルニル／p-ヒドロキシスチレン] (10:45:40:5)	2.2g
12	トリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート	0.07g
	トリメチルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート	0.05g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤 (市販品)	0.002g
	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.06g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	53g
実施例	ポリ [p-(1-エトキシエトキシ)スチレン／アクリル酸イソポルニル] (50:50)	2.2g
13	トリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート	0.07g
	トリメチルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート	0.05g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤 (市販品)	0.002g
	ジシクロヘキシルメチルアミン	0.06g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	53g

【0139】

【表5】

	露量 mL/m ²	解像性 μm/L&S	形状
実施例10	11	0.10	良好
実施例11	13	0.11	良好
実施例12	12	0.12	良好
実施例13	11	0.10	良好

【0140】比較例2実施例8のレジスト組成物のポリマーをポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン)に代えて下記組成から成るレジスト組成物を調製し、実施例8と同様にしてパターン形成を行った。

ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン) 2.2gトリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート 0.11gフッ素含有ノニオン系界面活性剤(市販品) 0.002gトリn-プルビルアミン 0.01gプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 53gその結果、0.15 μm/L&Sは解像したが、上面から観察するとパターンのエッジラフネスが大きく、それ以下

の微細パターンは図4に示す様にコントラスト不足から解像しなかった。

【0141】実施例14下記の組成からなるレジスト組成物を調製した。

ポリ[スチレン／p-(1-エトキシエトキシ)スチレン／p-ヒドロキシスチレン]

(30:65:5) 2.2gトリフェニルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート 0.11gフッ素含有ノニオン系界面活性剤(市販品) 0.002gトリヘキシルアミン 0.01gプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 53g上記組成を混合、溶解した後、0.2 μmのフィルターを通して得たレジスト組成物を使用して下記に記述する如くパターン形成を行った。

【0142】シリコンウエハー上にノボラック樹脂を主樹脂として用いたレジストを回転塗布し、ホットプレート上で 200°C 120 秒間ハードベークして 0.5 μm 膜厚のレジスト膜を得た。次いでその上層に上記組成から成るレジスト組成物を 0.1 μm 膜厚に成るよう回転塗布し、ホットプレート上で 90°C 90 秒間ベークして 0.6 μm 膜厚のレジスト膜を得た。次いで、EB露光装置を用いて選択的に露光した後、ホットプレート上で 105°C、90 秒間ポストベークした。最後にHMDS(ヘキサメチルジシラザン)蒸気に3分間接触させて、露光部をシリル化した後平行平板型RIEを用いてエッチングしドライ現像を行った。その結果、図5に示す様に矩形で垂直な 0.05 μm L&S パターンが得られた。この時の露光量は 8 μ C/cm² であった。

【0143】実施例15～16表6の組成から成るレジスト組成物を調製し、実施例12と同様にしてパターン形成をおこなった。結果を表7に示す。

【0144】

【表6】

実 施 例 15	ポリ [p-tert-ブトキシスチレン／p-(1-エトキシエトキシ)スチレン／ メタクリル酸メチル] (20:70:10)	2.2g
例	ジフェニル-p-トリルスルホニウム・バーフルオロオクタンスルホネート	
		0.10g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤(市販品)	0.002g
	トリエタノールアミン	0.01g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	53g
実 施 例 16	ポリ [スチレン／p-(1-エトキシエトキシ)スチレン/p-ヒドロキシ スチレン／メタクリル酸メチル] (5:80:5:10)	2.2g
	トリメチルスルホニウム・トリフルオロメタンスルホネート	0.10g
	フッ素含有ノニオン系界面活性剤(市販品)	0.002g
	トリイソプロパノールアミン	0.01g
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	53g

【0145】

【表7】

	露量 μCm^2	角発生 $\mu\text{mL\&S}$	形状
実施例15	9	0.05	良好
実施例16	8	0.06	良好

【0146】比較例3実施例12のレジスト組成物のポリマーをポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン)に代えて下記組成から成るレジスト組成物を調製し、実施例12と同様にしてパターン形成を行った。

ポリ(p-1-エトキシエトキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン)(30:70) 2.2gビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン 0.15gビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン 0.07gフッ素含有ノニオン系界面活性剤(市販品) 0.02gトリニ-ブレピルアミン 0.01gプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 53gその結果、パターンは図6に示す様にコントラスト不足から解像しなかった。

【0147】実施例17及び比較例4、5実施例4のレジスト組成物のポリマーを表8のポリマーに代えてレジスト組成物を調製し実施例4と同様にしてパターン形成を行った。結果を表9に示す。尚、表9には実施例4の結果も併せて示す。

【0148】

【表8】

実施例17	ポリ p-tet-ブタキシスチレン/p(1エトキシエトキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン) (55:5:87) 45g
比較例4	ポリ p-tet-ブタキシスチレン/p(1エトキシエトキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン) (55:5:12) 45g
比較例5	ポリ p-tet-ブタキシスチレン/p(1エトキシエトキシスチレン／p-ヒドロキシスチレン) (55:5:20) 45g

【0149】

【表9】

	露量 μCm^2	角発生 $\mu\text{mL\&S}$	ノン 基板上
実施例4	42	0.12	全無
実施例7	41	0.12	若干
比較例4	39	0.13	有り
比較例5	35	0.15	非常に

【0150】表9の結果から明らかなると、ポリマー中のp-ヒドロキシスチレン由来のモノマー単位の比率が高くなると、パターン形成後の基板上に残渣が残りやすくなり、その

比率は10%以下とすることが望ましいことが判る。

【0151】

【発明の効果】本発明は、シリル化表面解像プロセスに有用なポリマー及びレジスト組成物を提供するものであり、本発明のレジスト組成物を用いてシリル化表面解像プロセスを行えば、シリル化のコントラストが向上し、露光エネルギーの種類を限らず超微細パターンを得ることが可能となるので、超高密度集積回路の製造に大きく寄与する事ができる。

図の説明

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のポリマーを用いたレジスト組成物を使用して得た良好な形状のL&Sの形状である。

【図2】本発明のポリマーを用いないレジスト組成物を使用して得た解像性不良のL&Sの形状である。

【図3】本発明のポリマーを用いたレジスト組成物を使用して得た良好な形状のL&Sの形状である。

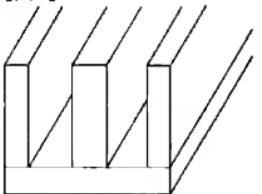
【図4】本発明のポリマーを用いないレジスト組成物を使用して得た解像性不良のL&Sの形状である。

【図5】本発明のポリマーを用いたレジスト組成物を使用して得た良好な形状のL&Sの形状である。

【図6】本発明のポリマーを用いないレジスト組成物を使用して得た解像しない形状である。

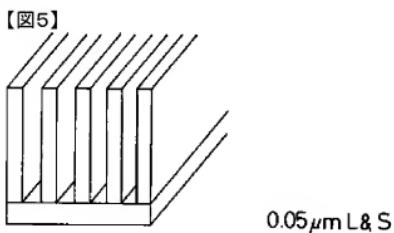
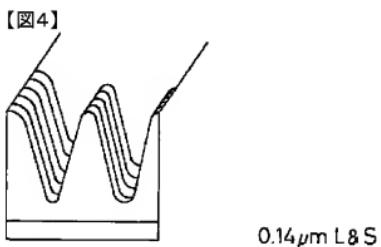
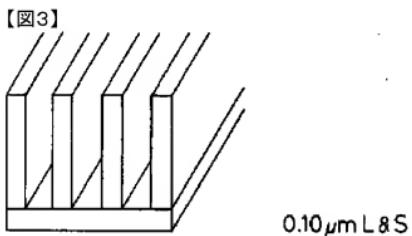
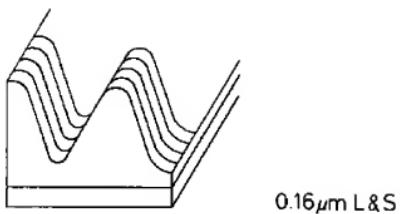
図面

【図1】

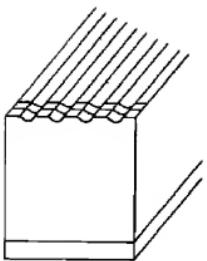


0.12 μm L&S

【図2】



【図6】



$0.05\mu\text{m}$ L & S